

PLATE GLASS COATED WITH HEAT RAY SHIELDING COLORED FILM

Publication number: JP11228184
Publication date: 1999-08-24
Inventor: MIYAUCHI TARO; TSUJINO TOSHIFUMI; KAWAZU MITSUHIRO
Applicant: NIPPON SHEET GLASS CO LTD
Classification:
- International: **C03C17/34; C03C17/34;** (IPC1-7): C03C17/34; C03C4/02; C03C8/02; C03C8/20
- european: C03C17/34D; C03C17/34D2
Application number: JP19980034608 19980217
Priority number(s): JP19980034608 19980217

Report a data error here

Abstract of JP11228184

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a plate glass coated with a heat ray shielding color film capable of controlling color tone, solar ray transmission, visible ray transmission and ultraviolet ray transmission. **SOLUTION:** A 1st metal oxide film consisting essentially of cobalt oxide of 61-98, iron oxide of 2-26 and chromium oxide of 0-37 by wt.% and having 10-70 nm film thickness is coated on the surface of a glass substrate and a 2nd metal oxide film containing a metal fine particle of 5-30, silicon oxide of 5-40, titanium oxide of 10-62 and cerium oxide of 10-50 by wt.% and having 40-150 nm film thickness is coated on the 1st metal oxide film.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-228184

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月24日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 3 C 17/34

C 0 3 C 17/34

Z

4/02

4/02

8/02

8/02

8/20

8/20

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平10-34608

(22) 出願日

平成10年(1998) 2月17日

(71) 出願人 000004008

日本板硝子株式会社

大阪府大阪市中央区道修町 3 丁目 5 番 11 号

(72) 発明者 宮内 太郎

大阪市中央区道修町 3 丁目 5 番 11 号 日本
板硝子株式会社内

(72) 発明者 辻野 敏文

大阪市中央区道修町 3 丁目 5 番 11 号 日本
板硝子株式会社内

(72) 発明者 河津 光宏

大阪市中央区道修町 3 丁目 5 番 11 号 日本
板硝子株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大野 精市

(54) 【発明の名称】 熱線遮蔽着色膜被覆ガラス板

(57) 【要約】

【課題】 色調、太陽光線透過率、可視光線透過率および紫外線透過率を制御することができる熱線遮蔽着色膜被覆ガラス物品を提供する。

【解決手段】 ガラス基板の表面に、重量%で表して、コバルト酸化物：61～98、鉄酸化物：2～26、クロム酸化物：0～37を主成分として含有し、10～70nmの膜厚を有する第一の金属酸化物膜が被覆され、前記第一の金属酸化物膜の上に、重量%で表して、金微粒子：5～30、酸化珪素：5～40、酸化チタン：10～62、酸化セリウム：10～50を含有し、40～150nmの膜厚を有する第二の金属酸化物膜が被覆された熱線遮蔽着色膜被覆ガラス板である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ガラス基板の表面に、重量%で表して、

コバルト酸化物：61～98、

鉄酸化物：2～26、

クロム酸化物：0～37

を主成分として含有し、10～70nmの膜厚を有する第一の金属酸化物膜が被覆され、前記第一の金属酸化物膜の上に、重量%で表して、

金微粒子：5～30、

酸化珪素：5～40、

酸化チタン：10～62、

酸化セリウム：10～50

を含有し、40～150nmの膜厚を有する第二の金属酸化物膜が被覆された熱線遮蔽着色膜被覆ガラス板。

【請求項 2】 前記第一の金属酸化物膜が、重量%で表して、

コバルト酸化物：70～98、

鉄酸化物：3～26、

クロム酸化物：0～14

ただし、鉄酸化物含有量はクロム酸化物含有量よりも大きい、を主成分として含有する請求項 1 記載の熱線遮蔽着色膜被覆ガラス板。

【請求項 3】 前記第一の金属酸化物膜が、重量%で表して、

コバルト酸化物：61～80、

鉄酸化物：2～19、

クロム酸化物：14～35

ただし、クロム酸化物含有量は鉄酸化物含有量よりも大きい、を主成分として含有する請求項 1 記載の熱線遮蔽着色膜被覆ガラス板。

【請求項 4】 前記ガラス基板が 1.5～5.5mmの厚みと、その透過光が、3.4mm厚み基準で、Lab 表色系で -9.0～-4.0 の a の値と、-1.0～4.0 の b の色度を有し、薄緑色に着色され、紫外光の透過率 (T_{uv}) が 5～70% で、可視光線透過率 (Y_a) が 70～85%、太陽光線透過率 (T_g) が 40～80% であるような組成を有する自動車窓用ガラス板である請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の熱線遮蔽着色膜被覆ガラス板。

【請求項 5】 前記熱線遮蔽着色被覆ガラス板が 15～30% の可視光線透過率 (Y_a)、10～30% の太陽光線透過率 (T_g)、18% 以下の可視光線反射率および 10% 以下の紫外線透過率 (T_{uv}) を有し、前記ガラス基板が 1.5～5.5mm の厚みを有する自動車窓用ガラス板である請求項 1～4 項のいずれか 1 項に記載の熱線遮蔽着色膜被覆ガラス板。

【請求項 6】 前記第一の金属酸化物膜は熱分解法または化学気相蒸着法により被覆され、前記第二の金属酸化物膜はゾルゲル法により被覆されたものである請求項 1～5 項のいずれか 1 項に記載の熱線遮蔽着色膜被覆ガラ

ス板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱線遮蔽着色膜被覆ガラス板、特に熱線遮蔽性能を有し着色された金属酸化物膜が被覆され、自動車などの車両用や建築用の窓などに適したガラス板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ガラス板表面に色調コントロールなどの機能を有する金属酸化物薄膜をコーティングする方法が広く行われている。この薄膜のコーティング方法の中で、熱分解法または、化学気相蒸着法 (CVD) がある。そして例えばフロート法により板状に成形されて帯状に進行する高温のガラス板に、熱分解法または化学気相蒸着法を適用して金属酸化物薄膜被覆ガラス板を連続的に製造することが知られている。

【0003】特開昭 54-31417 号には、Fe-Cr-Co 系酸化膜付ガラスが開示されている。このような金属酸化物薄膜では主に金属酸化物または複合金属酸化物の電子のバンドギャップによる吸収を利用した着色がされている。このため、吸収波長の幅が比較的大いので彩度が低くくすんだ色の着色膜付ガラスが得られる。

【0004】一方、微粒子分散酸化物薄膜を用いて着色する方法も広く知られている。特開平 7-531239 号には、金微粒子のような金属微粒子含有酸化物着色膜付ガラスが開示されている。このような微粒子分散酸化物薄膜では主に表面プラズモンによる吸収を利用しているので、吸収波長の幅が比較的小く、従って彩度が高くあざやかな色の着色膜付きガラス板が得られる。そしてこの膜の吸収波長は金属酸化物マトリックスの屈折率値を変えることにより変化するので、透過光の色相を調節することができる。

【0005】前者の Fe-Cr-Co 系酸化膜は、着色性能、熱線遮蔽性能および紫外線吸収性能を有するものの、可視光線反射率が高くてギラギラした外観を与え、また透過光色相が黄色～褐色に限られる。また後者の微粒子分散酸化物着色膜被覆ガラス物品は、その透過光色調は金微粒子による吸収波長による色相に限られ、また紫外線透過率および可視光線透過率も自由に制御することができない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は透過光色調、太陽光線透過率 (日射透過率ともいう) および可視光線透過率 (視感透過率ともいう) を制御することができ、そして低い紫外線透過率および低い可視光線反射率を有する熱線遮蔽着色膜被覆ガラス物品を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、ガラス基板の

表面に、重量%で表して、

コバルト酸化物：61～98、

鉄酸化物：2～26、

クロム酸化物：0～37

を主成分として含有し、10～70nmの膜厚を有する第一の金属酸化物膜が被覆され、前記第一の金属酸化物膜の上に、重量%で表して、

金微粒子：5～30、

酸化珪素：5～40、

酸化チタン：10～62、

酸化セリウム：10～50

を含有し、40～150nmの膜厚を有する第二の金属酸化物膜が被覆された熱線遮蔽着色膜被覆ガラス板である。

【0008】本発明における前記第一の金属酸化物膜（以下単に第一膜ということがある）について説明する。第一膜の組成において、コバルト酸化物は可視光線透過率を小さくし、かつ褐色の着色のために必須の成分であり、その含有量があまり小さすぎると上記可視光線透過率の減少および褐色の着色の効果が得られず、逆に多すぎると曇りが生じやすくなって不都合となるので、コバルト酸化物含有量は、 Co_3O_4 に換算して、61～98重量%である。

【0009】鉄酸化物もオレンジ色の着色のために必須の成分であり、その含有量があまり小さすぎるとオレンジ色着色の効果が得られない。鉄酸化物はその光吸収効率がコバルト酸化物に比較して低いため、鉄酸化物が多すぎると相対的にコバルト酸化物含有量が減少するので可視光透過率を十分に下げることができない。従って鉄酸化物含有量は、 Fe_2O_3 に換算して、2～26重量%である。クロム酸化物は必須成分ではないが、緑色に着色させることができるので含有させることができる。しかしその含有量があまり多すぎると成膜性が不十分となって不都合となるので、クロム酸化物含有量は、 Cr_2O_3 に換算して、0～37重量%である。

【0010】第一の金属酸化物膜の組成の態様の一つは、上記換算で、重量%で表して、

コバルト酸化物：70～98、

鉄酸化物：3～26、

クロム酸化物：0～14

（ただし、鉄酸化物含有量はクロム酸化物含有量よりも大きい）を主成分として含有する。

【0011】また第一の金属酸化物膜の組成の他の態様は、上記換算で、重量%で表して、

コバルト酸化物：61～80、

鉄酸化物：2～19、

クロム酸化物：14～35

（ただし、クロム酸化物含有量は鉄酸化物含有量よりも大きい）を主成分として含有する。

【0012】上記第一膜の主成分であるコバルト酸化

物、鉄酸化物およびクロム酸化物の他に、必要に応じて色調の調整成分として、酸化銅、酸化マンガン、酸化ニッケルなどを、それぞれ CuO 、 MnO_2 、 NiO に換算して、それらの合計が5重量%以下の範囲で添加することができる。

【0013】第一膜の厚みは、あまり小さすぎると必要な着色が得られず、逆にあまり大きすぎると膜にクラックが入ったり、焼成時に基板ガラスに反りなどの変形が生じやすくなるので、10～70nmの厚みとする。20～60nmの厚みとすることがより好ましい。また第一膜の屈折率は、通常2.0～2.9の値を有する。屈折率の値は焼成温度によって異なり、焼成温度が高くなれば屈折率は高くなる。

【0014】第一膜は、熱分解法、ゾルゲル法、化学気相蒸着法、スパッタ蒸着法、真空蒸着法などの方法により形成可能である。これらの中で、例えばフロート製板法により連続的に成形され、徐冷される前の高温の帯状ガラス板の表面に、スプレーによる熱分解法または化学気相蒸着法（CVD）により連続的に被覆する方法が好ましく用いられる。

【0015】ゾルゲル法、気相蒸着法および熱分解法による場合の第一膜の原料について説明する。酸化コバルトの原料としては、コバルト（ジプロピオニルメタン錯体）、酸化コバルトアルコキシド、コバルトアセチルアセトネート、コバルトカルボキシレートなどのコバルト有機化合物が好適に使用することができる。その他に、硝酸塩、塩化物、硫酸塩等のセリウム無機化合物も使用することができるが、安定性、入手の容易さからコバルトの塩化物、及び硝酸塩が好ましい。

【0016】また酸化鉄の原料としては、鉄アセチルアセトネート、鉄カルボキシレート、酢酸鉄、鉄ジエタノールアミン錯体などの鉄有機化合物が好適に使用することができる。その他に、硝酸塩、塩化物、硫酸塩等の鉄無機化合物も使用することができる。

【0017】また酸化クロムの原料としては、クロムアルコキシド、クロムアセチルアセトネート、クロムカルボキシレートなどのクロム有機化合物が好適に使用することができる。その他に、硝酸塩、塩化物、硫酸塩等のクロム無機化合物も使用することができるが、安定性、入手の容易さからクロムの塩化物および硝酸塩、クロムアセチルアセトネートが好ましい。

【0018】例えば、上記フロート法における熱分解法により第一膜を被覆する場合には、コバルト（ジプロピオニルメタン錯体）、鉄アセチルアセトネートおよび必要に応じてクロムアセチルアセトネートを例えばトルエンのような溶媒に、固形分で3～30重量%の濃度で、溶解させた溶液を例えば500～700℃のガラス板表面にスプレーすることにより、酸化コバルト、酸化鉄、および酸化クロムを含有する第一膜が得られる。

【0019】次に本発明における第二の金属酸化物膜

(以下単に第二膜ということがある)について説明する。第二膜は、酸化珪素、酸化チタン、酸化セリウム、および金の着色用微粒子を含有する。酸化珪素は膜の強度を保つために、および膜を金微粒子により赤系に発色させるための低屈折率材料として必要であり、その含有量があまり少なすぎると膜の強度が不十分となり、また金微粒子の発色が青系にシフトして所望の色調が得られない。逆に含有量があまり多すぎると、膜の色調が赤くなりすぎてしまう。従って酸化珪素の含有量は、 SiO_2 に換算して、5～40重量%、好ましくは8～38重量%である。

【0020】また酸化チタンは、第二膜の屈折率を調節することにより、金微粒子のプラズモン吸収を変化させて、微妙な色調を調節する色調調節剤として作用する。酸化チタンの含有量があまり小さすぎると、第二膜の色調を調節するに必要な屈折率が得られず、逆に大きすぎると、第二膜の屈折率が高くなり着色膜被覆ガラス板の可視光の反射率を低くすることができなくなる。従って酸化チタン含有量は TiO_2 に換算して10～62重量%、より好ましくは12～50重量%、さらに好ましくは16～34重量%である。

【0021】また酸化セリウムは、第二膜の屈折率を調節することにより金微粒子のプラズモン吸収を変化させて、微妙な色調を調節する色調調節剤として作用するばかりか、金微粒子を膜内に均一に分散させて担持させる作用も合わせ持っている。酸化セリウムの含有量が小さすぎると、金微粒子が成膜時に膜中に取り込まれずに膜表面に析出しやすくなって、金微粒子による着色が得られなくなり、逆に大きすぎると、膜の耐久性が悪くなる。従って酸化セリウム含有量は CeO_2 に換算して10～50重量%、好ましくは13～45重量%、さらに好ましくは15～40重量%である。

【0022】金微粒子は、上述のように第二膜に赤色の着色を付与するために必要であり、化学的に安定であり、微粒子を比較的に容易に作製できる。その含有量があまり低すぎると十分な着色が得られず、逆に多すぎると膜の耐久性が低下する。従って、上記着色用金微粒子の含有量は5～30重量%であり、好ましくは10～30重量%、さらに好ましくは16～28重量%である。

【0023】第二膜の屈折率は、あまり高いと下記に述べるように可視光反射率を低くすることができないので、1.80～2.10で、かつ上記第一膜の屈折率よりも少なくとも0.10、より好ましくは少なくとも0.2以上低い値になるように、酸化珪素に添加する酸化チタンおよび酸化セリウムの量を調節する。より好ましい第二膜の屈折率の値は1.80～1.97である。

【0024】そして第二膜の厚みは、あまり小さすぎると着色用金微粒子の保持能力が低くなり、逆にあまり大きすぎると膜にクラックが入ったり、焼成時に基板ガラスに反りなどの変形が生じやすくなるので、40～15

0nmの厚みとすることが好ましく、ガラス面側(非膜面側)から投射される可視光の反射色が中性灰色にできるだけ近くなるように、65～140nmの厚みとすることがより好ましい。第一膜の屈折率よりも低い屈折率を有する第二膜を前記第一膜の上に設けることにより、可視光の反射率を低くすることができ、またガラス面側から投射される光の反射色調を中性灰色に近い色になるように、調節することができる。

【0025】上記第二膜の主成分である金微粒子、酸化珪素、酸化チタンおよび酸化セリウム の他に、必要に応じて色調の調整成分として、酸化銅、酸化マンガン、酸化コバルト、酸化鉄、酸化クロムなどを、それぞれ CuO 、 MnO_2 、 Co_3O_4 、 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 に換算して、それらの合計が5重量%以下の範囲で添加することができる。

【0026】次に第二膜の原料について説明する。金微粒子原料として例えば、金微粒子担架高分子や、塩化金酸、塩化金酸ナトリウムなど成膜処理した段階で金微粒子を形成するものであれば用いることができる。

【0027】酸化珪素の原料としては珪素のアルコキシドが好適である。例として、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシランなどが挙げられる。またこれらの縮合体・または縮合体の混合物を用いることができる。縮合体としては、ヘキサエトキシジシロキサン、オクタエトキシトリシロキサン、デカエトキシテトラシロキサン、エトキシポリシロキサンなどが挙げられる。またこれらの混合物を用いることも可能で、例えばエチルシリケート40(コロコート社製)などを用いることもできる。

【0028】酸化チタンの原料としてはチタンアルコキシド、チタンアセチルアセテート、チタンカルボキシレートといったチタン有機化合物が好適である。チタンアルコキシドとしてチタンイソプロポキシド、チタンブトキシドなどが好適であるが、このアルコキシドの一部をアセチルアセトンなどのβジケトン類で置換して液安定性を増すことも可能である。

【0029】酸化セリウムの原料としては硝酸セリウム、塩化セリウム、硫化セリウム、といったセリウム無機化合物が好適である。

【0030】ガラス基板の上に被覆された第一膜の上に第二膜を形成する方法としては、常温処理できるゾルゲル法、CVD法等を用いて成膜することができる。しかし、基板の再加熱、液使用効率などを考え併せると、ゾルゲル法によるコーティング技術を用いるのが最も好ましい。

【0031】以下にゾルゲル法について説明する。前述のような金微粒子原料、例えば塩化金酸、酸化珪素の原料、例えば珪素のアルコキシド、酸化チタンの原料、例えばチタンアルコキシド、および酸化セリウムの原料、例えば硝酸セリウムと、必要に応じて触媒および添加剤

を溶媒に溶解して、第二膜用コーティング液が得られる。

【0032】上記溶媒としては、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブなどのセロソルブ系、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノールなどのアルコール系、エチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコールなどのグリコール系等を使用することができ、アセチルアセトン、アセト酢酸エチルなどのキレート化剤を粘度・溶媒蒸発速度・液安定性などを調節するために加えることができる。また光乾燥性を良好にし、また白化防止のために、トリメチロールプロパンアクリレートといったアクリレート、メタクリレート、ビニル化合物系を混合することができる。

【0033】第二膜コーティング液の塗布方法としては、特に限定されるものではないが、例えばスピコート法、ディップコート法、スプレーコート法、印刷法等が挙げられる。特に、グラビアコート法、フレキソ印刷法、ロールコート法、スクリーン印刷法などの印刷法は、生産性が高くコーティング液組成物の使用効率がよいので好適である。

【0034】上記第二膜用コーティング液を、上記塗布法によりガラス基板表面に被覆された第一膜の上に塗布し、その後、酸化性雰囲気下で、熱風加熱、紫外線照射、赤外線照射、電磁波照射等により100～400℃の温度で5～200分加熱または照射して膜中に金微粒子を析出させる。更に、膜表面温度で450℃以上、好ましくは550℃以上で720℃以下の温度で10秒～5分間焼成することにより、厚みが40～150nmの第二膜が形成される。

【0035】本発明におけるガラス基板として、透明な例えばソーダライム珪酸塩ガラス組成のガラス板のほか、グリーン色に着色されたガラス組成を有するガラス板やブロンズ色に着色されたガラス組成を有するガラス板および紫外線吸収能をもつガラス組成を有するガラス板を使用してもよい。第一膜および第二膜はあまり大きい紫外線遮蔽性能を有しないので、ガラス基板として、370nmの波長の紫外光の透過率(T370)が20～70%で、可視光線透過率(Ya)が70～85%、太陽光線透過率が40～80%であり、厚みが1.5mm～5.5mmの自動車用ガラス板が好ましく用いられる。さらにガラス基板は、その透過光が、3.4mm厚み基準で、Lab表色系で-9.0～-4.0のaの値と、-1.0～4.0のbの色度を有し、薄緑色に着色され、ISOによる紫外光の透過率(Tuv)が5～70%であるような組成を有するガラス板であることが好ましい。このように紫外線吸収ガラス板の表面に第一膜および第二膜を形成させることにより高い熱線遮断性能および紫外線吸収能をもった着色ガラス板が得られ、特に15～30%の可視光線透過率(Ya)、10～30%の太陽光線透過率(Tg)、18%以下の可視光線反

射率および10%以下の紫外線透過率(Tuv)を有する熱線遮蔽着色膜被覆ガラス板が得られる。

【0036】

【発明の実施の形態】以下、実施例に基づいて詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【実施例1】大きさが100mm×100mmで、厚さが3.5mmで表1に示す組成、光学特性を有するガラス板を洗浄、乾燥してがらす基板とした。表1中の透過光、反射光の色度はLab表色系で表した値である(以下の実施例、比較例も同じ)。この基板を吊り具によって保持して、650℃に設定された電気炉内で5分間保持し、その後電気炉から取り出した直後に、表2に示す組成の第一膜用被覆液を市販のスプレーガンを用いて基板の片側表面に、空気圧3.0kg/cm²、空気量90リットル/分、噴霧量20ミリリットル/分の条件で、約10秒間吹き付けて第一膜付きガラス板を得た。第一膜の組成、第一膜付きガラス板の光学特性等を表3に示す。

【0037】

【表1】

=====	
ガラス基板組成、光学特性など	

ガラス組成(重量%)	
SiO ₂	70.4
Al ₂ O ₃	1.5
Fe ₂ O ₃	0.62
(内FeO)	0.185
CeO ₂	1.67
TiO ₂	0.14
CaO	8.0
MgO	4.0
Na ₂ O	13.0
K ₂ O	0.70

屈折率	1.51
板厚(mm)	3.5
Ya (%)	81.0
Tg (%)	60.9
T370 (%)	62.5
Tuv (%)	52.6
可視光線反射率Rg (%)	7.2
透 透過色調	緑
過 色度	a=-4.7, b=0.3
光 主波長λd(nm)	522
刺激純度Pe (%)	2.29
反射光色度	a=-1.3, b=-0.8
=====	

【0038】

【表2】

=====

第一膜用被覆液組成

3価コバルトジプロピオニルメタン	12.5 g
3価鉄アセチルアセトネート	0.62 g
クロムアセチルアセトネート	1.83 g
トルエン (溶媒)	100ミリリットル

=====

【0039】

【表3】

=====

第一膜組成、第一膜付きガラス板光学特性など

膜組成

C _o 3O ₄	78.6重量%	
F _e 2O ₃	4.1重量%	
C _r 2O ₃	17.3重量%	
膜厚み	50nm	
屈折率	2.64 (光波長550nmで)	
Y _a (%)	31.4	
T _g (%)	30.9	
T ₃₇₀ (%)	18.0	
T _{uv} (%)	8.4	
可視光線		
反射率 (%)	37.4 (膜面側)	23.9 (ガラス面側)
透過色調	黄色	
透 色 a	0.2	
過 度 b	10.0	
光 主波長 λ _d (nm)	577.3	
刺激純度 P _e (%)	17.82	
反射光色度		
a	-4.5 (膜面側)	-8.2 (ガラス面側)
b	2.5 (膜面側)	4.3 (ガラス面側)

=====

【0040】第二膜用被覆液の調製

(1) 酸化珪素原料として、エチルシリケート (コルコート社製、「エチルシリケート40」) 50g、エチルセロソルブ 44g、0.1Nの塩化水素水溶液を加え、室温で2時間攪拌したものを用いた。(酸化珪素原料液)

(2) 酸化チタン原料として、チタニアイソプロポキシド1モルに対し、2モルのアセチルアセトンを滴下ロータで滴下反応させ、配位させたものを用いた。(酸化チタン原料液)

(3) 酸化セリウム原料として硝酸セリウム6水和物に対して、エチルセロソルブを加えCeO₂/ (Ce原料液) = 23.2%となるように溶解したものを用いた。(酸化セリウム原料液)

(4) 金原料として、塩化金酸4水和物を5g、エチルセロソルブ 20gに溶かしたものを用いた。(金原料液)

【0041】これらを用いて、膜形成後に計算上表4に示される組成比になるように原料液を混合し、エチルセロソルブで希釈したのちに攪拌したものを第二膜コーティング液1とした。なお、表4で固形分比(%)とは、このコーティング液1を600℃で焼成した場合の(焼成後の重量/コーティング液の重量)の比を百分率で示す。

【0042】この基板にスピンコート条件650rpmにて、コーティング液1の塗布を行った。風乾した後、250℃で2時間、オープンで乾燥した後、基板を吊具によって固定し、最高基板温度670℃の条件で焼成したところ、暗緑色の着色ガラス板が得られた。第二層の膜厚および屈折率は表4に示す通りであった。なお第二膜の屈折率は金微粒子を含まない酸化珪素-酸化チタン-酸化セリウム膜の値である。

【0043】この試料について、JIS R 3106に従って視感透過率(Y_a)、日射透過率(T_g)、紫

外線透過率 (Tuv)、ガラス面側 (被膜面側) から投射した可視光の反射率、色度 (a, b)、および膜面側から投射した可視光の反射率、色度 (a, b) を求めた。この結果を表 5 に示す。

【0044】表から、視感透過率は 21.1% であって 30% 以下の良好なプライバシー性能 (透視阻止性能) を示し、日射透過率は 27.0% であって 30% 以下の良好な熱線遮蔽性能を示し、紫外線透過率 Tuv は 4.5% であって 10% 以下の良好な紫外線遮蔽性能を示

し、そして可視光線反射率はガラス面反射で 12.4%、膜面反射で 13.7% と、15% 以下の可視光低反射性を有することがわかる。なお、膜の組成は表 4 に示す通りの計算値と一致した。またこれらの機械的強度、化学的強度を評価するために、テーバー試験による表面強度、耐酸性、耐アルカリ性、耐ボイル性を測定したが、いずれも良好な結果を得た。

【0045】

【表 4】

固形分比 (%)	第二膜中の重量百分率 (%)				第二膜コーティング		第二膜	
	Au	SiO ₂	TiO ₂	CeO ₂	方法	回転数	厚み (nm)	屈折率
実施例								
1	6.05	17.4	19.1	25.3	スピン	650rpm	120	1.87
2	6.91	27.7	9.4	25.1	スピン	1500rpm	70	1.97
3	6.05	17.4	25.6	22.7	スピン	650rpm	120	1.81
4	6.05	17.4	31.0	20.6	スピン	700rpm	110	1.76
5	6.34	21.1	37.4	16.6	スピン	1000rpm	120	1.70
6	9.53	16.1	31.8	33.9	グラビテア	—	120	1.81
比較例								
1	—	—	—	—	—	—	—	—
2	6.05	17.4	31.0	20.6	スピン	700rpm	110	1.76

【0046】

【表 5】

	Ya (%)	Tg (%)	Tuv (%)	透過 a/b	ガラス面反射 Rg (%)	膜面反射 Rf (%)
実施例						
1	21.1	27.0	4.5	-2.8/ 4.8	12.4 -6.7/ -8.5	13.7 -3.4/-19.7
2	27.7	28.4	4.8	-10.0/10.0	11.3 -6.7/ -1.1	4.0 28.8/-27.3
3	18.7	26.8	4.6	-3.3/ 2.3	14.3 -9.4/ -7.5	12.0 -3.3/-21.6
4	22.5	27.1	5.5	3.1/ 5.0	14.2 -8.0/ -6.6	13.1 -1.1/-20.0
5	27.3	28.3	6.2	3.9/ 7.6	10.5 6.3/ -7.5	6.3 8.0/-37.8
6	23.4	27.3	5.6	-1.5/ 6.1	14.0 -8.8/ -7.0	14.9 -8.4/-20.3
比較例						
1	31.4	30.9	8.4	0.2/10.0	23.9 -8.2/ 4.3	37.4 -4.5/ 2.5
2	53.5	60.1	31.2	5.1/-9.7	12.2 3.2/ -7.2	15.6 3.7/ -8.9
3	34.3	30.3	2.3	-8.3/-7.0	5.4 5.8/-12.1	7.1 13.0/-21.0
4	36.3	34.8	10.1	-9.7/-1.0	9.5 -7.3/ 7.8	10.2 -2.2/ 3.9

【0047】【実施例 2～6】膜形成後に計算上表 4 に示される液組成比と固形分比になるように、原料液を混合し、エチルセロソルブで希釈したのちに攪拌したものをコーティング液とした。実施例 2～6 に対応してそれぞれ第二膜コーティング液 2～6 とする。なお、第二膜

コーティング液 2 および 3 については、このとき白化防止剤としてトリメチロールプロパンアクリレートを全液の 1.5 重量% 相当量を加えた。またコーティング液 6 については溶媒添加剤としてエチレングリコールを全液の 1.5 重量% 相当量を加えた。そして実施例 1 におけ

る第二膜用のコーティング液 1 に代えて上記コーティング液 2～6 を用いる他は実施例 1 と同様の手順に従い、着色ガラス板を得た。ただし実施例 6 についてはグラビアコーターを使用し、コーティングを行った。これらの光学特性を表 5 に示す。

【0048】表から、視感透過率は 18.7～27.3% であって 30% 以下の良好なプライバシー性能を示し、日射透過率は 26.8～28.4% であって 30% 以下の良好な熱線遮蔽性能を示し、そして紫外線透過率は 4.5～6.2% であって 10% 以下の良好な紫外線遮蔽性能を示し、そして可視光線反射率はガラス面反射で 10.5～14.3%、膜面反射で 4.0～14.9% と、15% 以下の可視光低反射性を示すことがわかる。また種々の透過色調を有している。なお、膜の組成は表 4 に示す通りの計算値と一致した。またこれらの機械的強度、化学的強度を評価するために、テーバー試験による表面強度、耐酸性、耐アルカリ性、耐ポイル性を測定したが、いずれの実施例も良好な結果を得た。

【0049】【比較例 1】実施例 1 において第二膜を被覆せずに、第一膜のみを被覆したガラス板は表 5 に示すように可視光線反射率がガラス面側（非膜面側）で 23.9%、膜面側で 37.4% と、ガラス面側、膜面側ともに 20% を越えていた。また可視光線透過率（ Y_a ）は 31.4% であり 30% を越えていた。

【0050】【比較例 2】膜形成後に表 4 に示される比率に従って、原料液を混合し、エチルセロソルブで希釈したのちに攪拌したものをコーティング液とした。大きさが、100mm×100mm、厚さが、3.5mm の着色されない透明な、フロート法によるソーダ石灰珪酸塩ガラス板（可視光線透過率（ Y_a ）=90.0%、太陽光線透過率（ T_g ）=84.7%、紫外線透過率（ T_{uv} ）=76.2%、透過光の色度 $a=-0.9$ 、 $b=0.3$ 、可視光反射率 8.0%、反射光色度 $a=-0.2$ 、 $b=0.2$ ）を塗布基板とし、かつ実施例 1 における第一膜を被覆せずに、そして実施例 1 におけるコーティング液 1 の代わりに上記コーティング液を使用して第二膜のみを被覆した他は、実施例 1 と同様の手順に従い、着色ガラス板を得た。光学特性を表 5 に示す。このガラス板は、可視光線反射率がガラス面側（非膜面側）で 12.2%、膜面側で 15.6% と低いものの、可視光線透過率（ Y_a ）が 53.5% と高く、プライバシー性能は低く、また太陽光線透過率は 60.1% であり熱線遮蔽性能も不十分であった。

【0051】【比較例 3】ガラス基板として実施例で用いたと同じ表 1 に示すガラス組成（重量%）、板厚みおよび光学特性を有する 100mm×100mm の寸法のグリーンガラス基板を準備する。

【0052】下記の表 6 に示すような膜組成が得られるように、それぞれ実施例 1 で調製した硝酸セリウム原液、酸化チタン原液、および酸化珪素原液をとり、これ

にエチルセロソルブを加え、最後に実施例 1 で調製した塩化金酸 4 水和物のエチルセロソルブ溶液を加えて混合攪拌し、上層および下層用コーティング液を作製し、表 1 に示すグリーンガラス基板を用いて、スピンコーティングにより、実施例 1 における第二膜の塗布・風乾・乾燥・焼成の工程を上層および下層用コーティング液について繰り返して実施して着色ガラス板が得られた。これらの光学特性を表 5 に示す。

【0053】表から、日射透過率は 30.3% であって良好な熱線遮蔽性能を示し、そして紫外線透過率は 2.3% で良好な紫外線遮蔽性能を示し、またガラス面側および膜面側可視光反射率も 18% 未満で可視光低反射性能を示すものの、視感透過率は 34.3% であって 30% を越えており、良好なプライバシー性能を有するとは言えないことがわかる。なお、膜の組成は表 6 に示す通りの計算値と一致した。

【0054】【比較例 4】

塗布液の調製

・Ti 原料液

テトライソプロポキシチタニウムとアセチルアセトンとをモル比で 1：2 で混合したものを Ti 原料液とした。

・Au 原料液

上記の Ti 原料液 10.0g、塩化金酸 0.66g をエチルセロソルブ 23.0g に溶解したものを Au 原料液とした。

・Co 原料液

コバルトの酢酸塩 40g と、安定化剤としてのジエタノールアミン 33.75g とをエチルセロソルブ 184g 中で攪拌、混合して Co 原料液を調合した。

・Ni 原料液

ニッケルの硝酸塩 40g と、安定化剤としてのジエタノールアミン 28.90g とをエチルセロソルブ 137g 中で攪拌、混合して Ni 原料液を調合した。

・塗布液 A

Co 原料液 E を 100g、Ni 原料液を 46.4g 混合、攪拌したものを塗布液 A とした。

・塗布液 B

Ti 原料液 2.1g と Au 原料液 7.9g を混合、攪拌し、塗布液 B とする。

【0055】大きさが 100mm×100mm、厚さが 3.4mm のグリーンガラス板（視感透過率 $Y_a=81.2\%$ 、日射透過率 $T_g=60.9\%$ 、可視光反射率 $R_g=7.1\%$ 、 $T_{370}=62.5\%$ 、透過色調；薄緑、L a b 表色系の色度で表して透過光色度 $a=-4.5$ 、 $b=1.9$ 、反射光色度 $a=-1.3$ 、 $b=-0.2$ ）を洗浄、乾燥後、塗布基板として使用した。この基板にスピンコート条件 2000rpm にて塗布液 A の塗布を行った。風乾した後、250℃で 2 時間オープンで乾燥した。ついでこの乾燥基板の上に更に塗布液 B を、スピンコート条件 2000rpm にて塗布を行った。風

乾した後、250℃で2時間オープンで乾燥した。

【0056】この処理の後、2層被覆した基板を吊具によって固定して雰囲気温度760℃で2分間保持して焼成を行った。このときの最高基板温度は670℃であり、暗緑色の着色ガラス板が得られた。これらの膜の組成、屈折率、膜厚を表7に、光学特性を表5にそれぞれ示す。表から紫外線透過率は10.1%で良好な紫外線遮蔽性能を示し、そしてガラス面側および膜面側可視光

反射率もほぼ15%以下で可視光低反射性能を示すものの、日射透過率は34.8%であって30%を越えており良好な熱線遮蔽性能を示すとは言えず、また視感透過率は36.3%であって30%を越えており、良好なプライバシー性能を有するとは言えないことがわかる。

【0057】

【表6】

上層							下層						
比較例	膜組成 (重量%)				屈折率	膜厚 (nm)	比較例	膜組成 (重量%)				屈折率	膜厚 (nm)
	SiO ₂	TiO ₂	CeO ₂	Au				SiO ₂	TiO ₂	CeO ₂	Au		
3	7.3	32.4	48.3	12.0	2.02	123		41.9	18.5	27.6	12.0	1.70	121

【0058】

【表7】

上層						下層					
比較例	膜組成 (重量%)		屈折率	膜厚 (nm)	比較例	膜組成 (重量%)		屈折率	膜厚 (nm)	比較例	膜厚 (nm)
	TiO ₂	Au				Co ₃ O ₄	NiO				
4	72.3	27.7	2.20	128		76.3	23.7	1.90	50		

【0059】

【発明の効果】本発明によれば、あざやかな色の薄膜とくすんだ色の薄膜を組み合わせ、かつ各薄膜の膜厚を制御することにより、所望の透過光色度を有し、低い可視光透過率（特に30%以下）を有し、18%以下の可視光線反射率を有し、紫外線遮蔽性能（特に紫外線透過率T_{uv}が10%以下）および熱線遮蔽性能（特に太陽光線透過率が30%以下）を有する着色ガラス板を作製す

ることができる。

【0060】またそれぞれ単層で色調を実現することに較べ、膜構成による干渉を利用した反射率の制御、微妙な色調調整を実現することができる。

【0061】さらに工程的には、製板工程中でのオンラインコーティングによる第一膜被覆ガラス板を使用することができるので、比較的に低いコストで2層膜付きガラス板を製造することができる。